

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-299807

(43)Date of publication of application : 04.12.1989

(51)Int.Cl.

C08F220/22
C08F220/22
C08F299/00
G02B 6/00
G02B 6/12

(21)Application number : 63-128635

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 26.05.1988

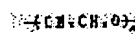
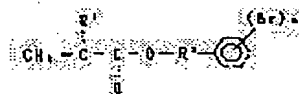
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI
KODERA KOHEI
TAKAGI KOJI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION AND OPTICAL WAVEGUIDE USING IT AS CORE MATERIAL

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain the title compsn. having a high refractive index and excellent adhesiveness after curing for a short time, by adding an amt. in a specified range of a photo- and/or thermal polymn. initiators to a photo- and/or a thermally polymerizable monomers contg. a specified (meth)acrylate.

CONSTITUTION: A curable resin compsn. is obtd. by adding 0.01W10 pts.wt. photo- and/or thermal polymn. initiators (B) (e.g., benzoin methyl ether, benzoyl peroxide, etc.) to 100 pts.wt. photo- and/or thermally polymerizable monomers (A) contg. a (meth)acrylate of formula I [wherein R1 is H or CH3; R2 is a group of formula II or formula III (wherein n1 is 1W5; m is 1W4)] contg. at least an etherified compd. of a brominated phenol in the alcoholic part of the ether. A cured resin having a high refractive index (e.g., 1.56) and excellent adhesiveness is obtd. after curing for a short time by using said curable resin compsn. Moreover, as this cured substance has excellent transparency, it is useful for a material for various optical members.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平1-299807

⑤Int. Cl.⁴

C 08 F 220/22

299/00

G 02 B 6/00

6/12

識別記号

MMS

MMV

MRM

3 9 1

庁内整理番号

A-8620-4 J

8620-4 J

7445-4 J

7036-2H

N-7036-2H 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑬公開 平成1年(1989)12月4日

⑭発明の名称 硬化性樹脂組成物およびそれをコア材として用いる光導波路

⑰特 願 昭63-128635

⑱出 願 昭63(1988)5月26日

⑲発明者 中村 正志 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲発明者 小寺 孝兵 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲発明者 高木 光司 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑲出願人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
 ⑲代理人 弁理士 松本 武彦

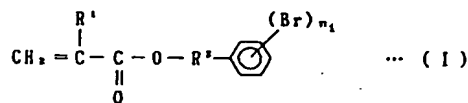
明 細 書

1. 発明の名称

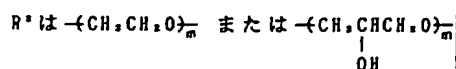
硬化性樹脂組成物およびそれをコア材として用いる光導波路

2. 特許請求の範囲

1 少なくとも光および/または熱重合性単量体と光および/または熱重合開始剤を含む硬化性樹脂組成物であって、前記単量体として、少なくとも、臭素化フェノールのエーテル化体をエステルアルコール部分に含む下記アクリレートおよび/またはメタクリレート (I)



式中、R'は水素原子またはメチル基、



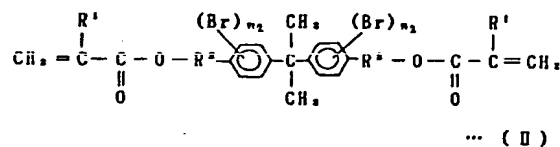
n_1 は1から5までの整数、

m は1から4までの整数、

をそれぞれあらわす。

が含まれ、かつ、前記重合開始剤が、同組成物中に含まれる前記単量体全体を100重量部として0.01~10重量部添加されていることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2 光および/または熱重合性単量体として、臭素化ビスフェノールAのエーテル化体をエステルのアルコール部分に含む下記ジアクリレートおよび/またはジメタクリレート (II)



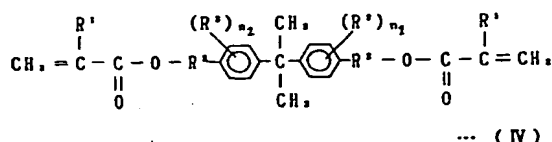
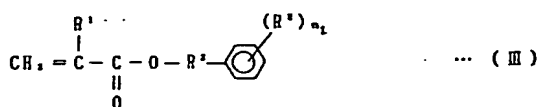
式中、R'、R*およびmは上記同様、

n_2 は1から4までの整数、

をそれぞれあらわす。

をも含む請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

3 光および/または熱重合性単量体として、下記フェニル基をエステルのアルコール部分に含むアクリレート、メタクリレート、ジアクリレート、ジメタクリレート (III) および (IV)



式中、 R^1 、 R^2 、 n_1 および n_2 は上記同様、
 R^3 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、カルボキシ基または水酸基、
 をそれぞれあらわす。

のうちの少なくとも1種以上をも含む請求項1または2記載の硬化性樹脂組成物。

4 コア材として、請求項1ないし3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする光導波路。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、高屈折率および高接着性を有する光または熱硬化性樹脂組成物、および、それをコ

めに好ましい。さらに、コア材としては、クラッド材との接着性が高いものでなければ、両者の界面で剥離が発生し、光学特性に重大な悪影響を及ぼすとともに、信頼性も低下させる結果を招いてしまう。こうした理由から、光導波路のコア材としては、屈折率と接着性の高い硬化性樹脂が求められているのである。

(発明が解決しようとする課題)

現在、屈折率が1.6前後の高屈折率硬化性樹脂として、主としてレンズ用に、ビスアリルカーボネート系の単量体が市販されている。しかしこれは、アリル基により硬化が行われるものであるため、硬化速度が非常に小さい、という問題を有している。加えて、接着力が劣る、という大きな欠点もある。

他方、屈折率が1.55前後という比較的高屈折率な硬化性樹脂として、アクリレート系の紫外線硬化型樹脂も上市されている。これは、硬化が速く使い易い樹脂ではあるが、この樹脂をコア材に用いて開口数の大きい、すなわちコア材／クラッ

ド材として用いる光導波路に関する。

(従来の技術)

近年、光通信技術の発達に伴い、光ファイバーをはじめとする種々の光学特性を有する材料が求められている。特に、易加工性、易成形性、軽量性等を特徴とする樹脂一般は、従来、主として眼鏡レンズ用に利用されてきたが、最近では、光導波路用構成材（コア材）への利用、あるいは、接着剤としての用途等が広がっており、それを受けて、高屈折率および高接着性を有する硬化性樹脂への要求が高まっている。

たとえば、上記光導波路について考えてみる。これは、コア部（芯部）とそれを被覆するクラッド部とから構成されており、コア材の屈折率はクラッド材のそれよりも大きいために、入射光はコア材とクラッド材との界面で光学的全反射を繰り返して、コア部に閉じ込められて伝送されるようになっている。その際、上記コア材とクラッド材との屈折率の差が大きくなればなる程、受光角度が大きくなり、また、伝送時の漏れが少なくなるた

と、クラッド材は屈折率1.40前後の特殊なフッ素系、シリコン系樹脂に限られてしまい、その結果、光導波路の機械的物性や成形法等に大きな制約を受けることになる。

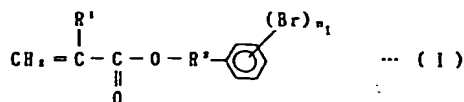
以上の事情に鑑み、この発明は、

- ① 高屈折率（たとえば1.56以上）、高接着性であるとともに、硬化速度の大きい硬化性樹脂組成物、
 - ② 開口数が大きく、曲がり損失やクロストークの小さい、かつ、信頼性、機械的物性等に優れ、任意の方法により製造される光導波路、
- を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決するため、この発明は、少なくとも光および／または熱重合性単量体と光および／または熱重合開始剤とを含む硬化性樹脂組成物であって、前記単量体として、少なくとも、臭素化フェノールのエーテル化体をエステルアルコール部分に含む下記アクリレートおよび／または

メタクリレート (I)



式中、R'は水素原子またはメチル基、
 R''は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_m$
 n_1 は1から5までの整数、
 m は1から4までの整数、
 をそれぞれあらわす。

が含まれ、かつ、前記重合開始剤が、同組成物中に含まれる前記単量体全体を100重量部として0.01～10重量部添加されるようにする。

上記硬化性樹脂組成物は、さらに、光および/または熱重合性単量体として、臭素化ビスフェノールAのエーテル化体をエステルアルコール部分に含む下記ジアクリレートおよび/またはジメタクリレート (II)

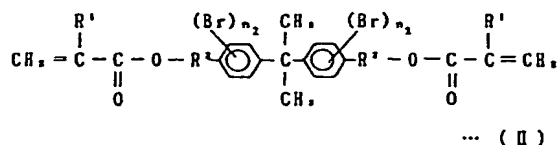
式中、R', R'', n_1 および n_2 は上記同様、
 R''は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、カルボキシル基または水酸基、
 をそれぞれあらわす。

のうちの少なくとも1種以上をも併用することができる。

また、この発明にかかる光導波路は、上記請求項1ないし3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物をコア材として用いるようにする。

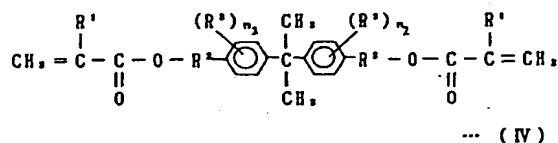
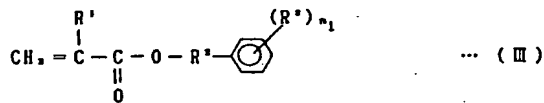
(作 用)

この発明の硬化性樹脂組成物は、光、熱により重合する単量体と、光、熱により分解してラジカル開始剤となる重合開始剤を必須構成成分としており、上記単量体としては、少なくとも、臭素化フェノールのエーテル化体をアルコール部分に含む上記(メタ)アクリレート (I) が含まれている。同(メタ)アクリレート (I) は、上記ラジカル重合開始剤の作用を受けて迅速に重合して、(メタ)アクリル樹脂を形成する。得られた硬化樹脂中には、多数の臭素原子およびベンゼン環が



式中、R', R''および m は上記同様、
 n_2 は1から4までの整数、
 をそれぞれあらわす。

をも含んでいることが好ましい。さらに、光および/または熱重合性単量体として、下記フェニル基をエステルのアルコール部分に含むアクリレート、メタクリレート、ジアクリレート、ジメタクリレート (III) および (IV)



含まれているため、同樹脂の屈折率は非常に高いものとなっている。また、同樹脂中に含まれるエーテル基や水酸基、カルボキシル基等の極性を有する官能基は、樹脂の基材との接着性向上に寄与している。

(実施例)

以下に、この発明にかかる硬化性樹脂組成物について、さらに詳しく説明する。

はじめに、臭素化フェノールのエーテル化体をエステルアルコール部分に含む上記(メタ)アクリレート (I) としては、種々のものがあり、たとえば、臭素化フェノールとしては、モノブROM化物からペンタブROM化物までのいずれであってもよく、それらの臭素化フェノールにエチレンオキシドあるいはグリシジルエーテル1～4モルが付加した付加物をエステルアルコール部分とする(メタ)アクリレートを使用できる。(I)のR''部分は、あまり鎖長が短い($m=0$)と臭素化物ゆえに固体となりやすく、反対に長くなりすぎる($m>4$)と、硬化物が非常に軟らかくな

てしまう。したがって、この発明においては、 $1 \leq m \leq 4$ の R^1 が選ばれ、さらに、 $m=2$ および/または3のものを用いることが好ましい。(I)の n_1 については、モノブROM化物では屈折率向上という効果が小さく、テトラあるいはペンタブROM化物では結晶化しやすい傾向がみられるため、ジブROM化物および/またはトリブROM化物を用いることが一層好ましい。

つぎに、臭素化ビスフェノールAのエーテル化体をエステルアルコール部分に含む上記(メタ)アクリレート(II)についても、種々のものがあり、たとえば、臭素化ビスフェノールAとしては、モノブROM化物からテトラブROM化物までのいずれであってもよく、それらの臭素化ビスフェノールAの両水酸基のそれぞれに、エチレンオキシドあるいはグリシジルエーテル1~4モルが付加した付加物をエステルアルコール部分とするジ(メタ)アクリレートが使用できる。(II)の R^1 については、上記(I)の場合と同様であり、 n_1 については、高屈折率化という点で、テトラブ

ROM化物を用いることが好ましい。

上記(III)および(IV)は、粘度調整のための希釈剤、あるいは屈折率調整剤として併用することができる。具体的には、上記(I)、(II)のベンゼン環に、臭素原子以外の置換基(炭素数1~4のアルキル基、カルボキシル基、水酸基)が所定数入ったもの、あるいは無置換のものが挙げられる。たとえば(III)についてさらに具体的に示すと、フェノール、クレゾール、キシレノール、カテコール、ヒドロキシ安息香酸等にエチレンオキシドあるいはグリシジルエーテル1~4モルが付加した付加物をエステルアルコール部分とする(メタ)アクリレート(たとえば、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル等)が使用できる。(IV)についても同様である。

以上の光および/または熱重合性単量体(I)~(IV)の配合比に関しては、特に限定はされないが、たとえば、それらの単量体全体を100重量部(以下、「部」と記す)として、

(I) = 5 ~ 100部

(II) = 0 ~ 50部

(III) および/または (IV) = 0 ~ 95部

となっていることが好ましい。(I)が5部未満であると屈折率向上という効果が少なくなり、他方(II)が50部を越えると接着性に劣る傾向がみられる。

なお、この発明にかかる硬化性樹脂組成物は、上記以外の光および/または熱重合性単量体を含んでいてもよい。たとえば、ベンゼン環を有する上記以外の(メタ)アクリレート(たとえば、ベンジル(メタ)アクリレート等)の他、ベンゼン環以外の芳香環を有する(メタ)アクリレート等が併用されていてもよい。

上記単量体のための光および/または熱重合開始剤は、特に限定はされず、通常用いられる一般的なものを使用できる。たとえば、光重合開始剤としては、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、キサントン類等が挙げられる。熱重合開始剤と

しては、ジアルキルもしくはジアシルペルオキシド類、ペルオキシエステル類等が例示できる。これらは、単独で、あるいは複数種を併せて使用できる。なお、この発明においては、硬化速度および取り扱いの容易さ等の点から、光重合開始剤を用いて、紫外線等の活性エネルギー光線により硬化させることが好ましい。

上記重合開始剤は、硬化性樹脂組成物中に含まれる上記単量体全体100部に対して0.01~1.0部の範囲内で添加されるが、なかでも0.1~5部添加されることが好ましい。0.01部よりも少ないと硬化に長時間を要して生産性等に問題を残し、10部を越えると硬化物の物性に悪影響を及ぼす。

さらに、この発明にかかる硬化性樹脂組成物は、上記以外のその他の成分として、各種酸化防止剤、光重合硬化の場合は熱重合禁止剤、熱重合硬化の場合は光重合禁止剤、カップリング剤、重合促進剤、界面活性剤等を必要に応じて含んでいてもよい。これらは、通常使用されているものを、

任意に選択することができる。

つぎに、請求項1～3に掲げた硬化性樹脂組成物をコア材として用いる、請求項4記載の光導波路について、その一実施例をあらわす図面を参照しつつ説明する。

第1図にみるように、この発明にかかる光導波路は、コア1およびクラッド2から構成され、コア材については上記の通りである。光導波路のクラッド材としては、特に限定はされず、コア材の屈折率が高いために、シリコン系、フッ素系のみならず、アクリル系、脂肪族系等の各樹脂を、任意に使用することができる。

光導波路の製造方法についても、特に限定はされず、いずれの方法を用いても、コア1とクラッド2との接着性が良好で、曲がり損失およびクロストークの小さな光導波路を容易に作製することができる。以下に、代表的な2方法を挙げる。

① 注型または成形により、溝を有するクラッド2を作製し、その溝の中にコア用光／熱硬化性樹脂組成物を注型し、硬化させる。

ルカーボネートを用いるようにする他は、上記実施例と同様に硬化性樹脂組成物を調製した。

上記実施例および比較例の各組成物を用い、下記の各特性評価用サンプルを作製し、各々の特性を評価した。なお、光硬化では、窒素気流中500W超高圧水銀灯で約4000mJ/cm²の光照射を行い、熱硬化では、窒素気流中80℃で5時間の加熱を行った。

★ 屈折率

組成物をポリ(2-メチルペンテン)板の間に注型して硬化させ、厚み約3mmのサンプル板を得た。同サンプルにつき、アッペ型屈折率計を用いて、25℃における屈折率を測定した。

★ 密着性(その1)

アクリル板(ポリメチルメタクリレート板)上にバーコーターを用いて組成物を塗布し、硬化させて厚み約100μmの塗膜を得た。同塗膜の密着性をクロスカット法により評価した。すなわち、碁盤目状に形成された100個のます目のうち、剥がれの生じなかったます目数を数えて密着性の

② ガラス板等の基材上にコア用光硬化性樹脂組成物からなる均一な膜を作製し、コア1の配線パターン用のマスクを被せて光照射を行って、コア1の分岐パターンを形成する。その上にクラッド用光／熱硬化性樹脂を塗布し、硬化させてクラッド2を作製する(以上、フォトリソ法)。

なお、この発明にかかる光導波路は、第1図に示された構造等に限定されず、たとえば、コア1全体がクラッド2により被覆された光ファイバーや、平面型、レンズ型、埋込み方型薄膜導波路等も含んでいることは言うまでもない。

つぎに、以上の硬化性樹脂組成物および光導波路のさらに詳しい実施例について、比較例と併せて説明する。

—実施例1～6—

第1表に示したように各単量体を配合し、ここに重合開始剤を添加して硬化性樹脂組成物を調製した。

—比較例—

熱硬化性単量体としてビスフェノールAジアリ

尺度とした。

★ 曲がり損失

クラッド材としてはポリメタクリル酸メチルを用い、第1図に示したL字形光導波路を作製した。同光導波路の屈曲部の曲率半径は5mm、図中のLは30mm、hは0.5mmとした。得られた光導波路における出射光強度から、同導波路長さに相当する直線状の光導波路の出射光強度を差し引くことにより、曲がり損失を求めた。

★ クロストーク

上記同様のクラッド材を用い、第2図に示した光導波路を作製した。図中のLは40mm、Hは5mm、hおよびw₁は0.5mm、w₂は1mmとした。隣合った2本の光導波路の一方に光を入射し、他方の光導波路から検出される光の強度とブランクとの差より算出した。

★ 密着性(その2)

温度60℃、相対湿度90%の恒温恒湿条件下において、サンプル光導波路のコア／クラッド界面に剥離が発生するまでの時間を目視により測定

した。

以上の結果を第1表に示す。

第 1 表

	組 成 物 配 合 量 (重量部) ※				硬化の 方法	硬化物特性		光導波路特性		
	単 量 体 (100)			重合開始剤		屈折率	密着性/ク ロスカット	曲がり損失 (dB)	クロストーク (dBm)	密着性 (hr)
実施例1	I (65)	II (15)	IIIa (20)	A (1.0)	光	1.58	100/100	2.9	-20	>1000
実施例2	I (30)	II (50)	IIIa (20)	A (1.0)	光	1.60	70/100	2.7	-24	>1000
実施例3	I (80)	II (20)	—	A (1.0)	光	1.60	100/100	2.7	-26	>1000
実施例4	I (100)	—	—	A (1.0)	光	1.58	100/100	2.9	-25	>1000
実施例5	I (65)	II (15)	IIIb (20)	A (1.0)	光	1.58	90/100	3.0	-24	>1000
実施例6	I (65)	II (15)	IIIa (20)	B (1.0)	熱	1.58	100/100	2.9	-20	>1000
比較例	ビスフェノールAジアリルカーボネート			B (1.0)	熱	1.51	0/100	6.4	-10	47

- ※ I : トリブロムフェノール+エチレンオキシド (2.5モル) 付加物のアクリレート
 II : テトラブロムビスフェノールA+エチレンオキシド (2モル) 付加物のメタクリレート
 IIIa : フェノキシエチルメタクリレート
 IIIb : フェノール+グリシジルアクリレート付加物
 A : ベンゾインメチルエーテル
 B : ベンゾイルペルオキシド

第1表にみるように、実施例では、屈折率1.58～1.60という非常に高屈折率な硬化物が得られた。同時に、その硬化物は、接着性にも優れていることが判明した。また、実施例において得られた光導波路は、開口数が大きく、曲がり損失およびクロストークは小さく、かつ、コア材とクラッド材との密着性も良好なものであった。

(発明の効果)

請求項1～3記載の硬化性樹脂組成物を用いることにより、短時間の硬化で、高屈折率(1.56以上)を有し、かつ接着性に優れた硬化樹脂が得られる。さらに、この硬化物は透明性に優れていることから、各種光学部品材料として非常に有用である。

請求項4記載の光導波路にみるように、上記硬化性樹脂組成物をコア材とすることにより、開口数が大きく、かつ、コア材とクラッド材との密着性が良好な光導波路が得られる。すなわち、光導波路の曲がり部分における光の漏れが少なく、曲がり損失(伝搬損失)およびクロストークが小さ

いとともに、コア部とクラッド部に制離等の発生しない信頼性の高い光導波路が実現する。加えて、コア材自身の屈折率が非常に高いため、クラッド材の選択の幅が広がり、多くの樹脂系、たとえば脂肪族系樹脂等も使用できる。

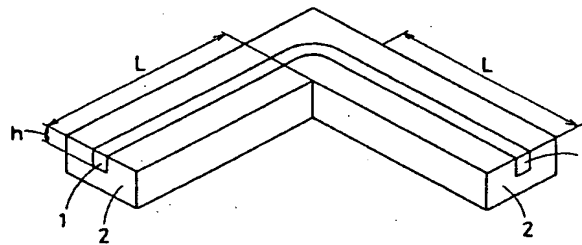
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ、光導波路の一実施例をあらわす斜視図である。

1…コア 2…クラッド

代理人 弁理士 松本武彦

第1図



第2図

